




FINE SILICONE PARTICLE AND ITS PRODUCTION*See English Equivalent US 5,538,793*

Patent number: JP7196815
Publication date: 1995-08-01
Inventor: IGUCHI YOSHINORI; KUWATA SATOSHI
Applicant: SHINETSU CHEMICAL CO
Classification:
- international: C08J3/12; C08L83/04
- european: C08J3/12B
Application number: JP19930338028 19931228
Priority number(s): JP19930338028 19931228

Also published as:

 EP0661334 (A1)
 US5538793 (A1)
 EP0661334 (B1)

Report a data error here

Abstract of JP7196815

PURPOSE:To produce fine silicone particles which are excellent in flowability, dispersibility, and compatibility with various base materials and which, when mixed into a base material, reduce the internal stress of and improve the lubricity of the material. **CONSTITUTION:**Fine silicone particles comprising fine spherical silicone rubber particles having an average particle size of 0.1-100µm and coated with a polyorganosilsesquioxane resin are produced by adding an with a organotrialkoxysilane together with an alkaline substance or an aq. alkaline soln. to an aq. dispersion of fine silicone rubber particles having an average particle size of 0.1-100µm to subject the organotrialkoxysilane to hydrolysis and condensation.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-196815

(43)公開日 平成7年(1995)8月1日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/12	CFH Z			
C 0 8 L 83/04	L R Y			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平5-338028	(71)出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22)出願日	平成5年(1993)12月28日	(72)発明者	井口 良範 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(72)発明者	桑田 敏 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(74)代理人	弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54)【発明の名称】 シリコン微粒子およびその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 本発明は流動性、分散性および基材との相溶性に優れており、各種基材に配合したときに内部応力を低下させ、潤滑性を向上させるという物性をもつシリコン微粒子およびその製造方法の提供を目的とするものである。

【構成】 本発明のシリコン微粒子は、平均粒径が0.1～100 μ mのシリコンゴム球状微粒子にポリオルガノシルセスキオキサン樹脂を被覆してなることを特徴とするものであり、この製造方法は平均粒径が0.1～100 μ mのシリコンゴム球状微粒子の水分散液に、アルカリ性物質またはアルカリ性水溶液とオルガノトリアルコキシシランを添加し、加水分解、縮合反応させることを特徴とするものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径が 0.1～100 μ mのシリコーンゴム球状微粒子にポリオルガノシルセスキオキサン樹脂を被覆してなることを特徴とするシリコーン微粒子。

【請求項2】 平均粒径が 0.1～100 μ mのシリコーンゴム球状微粒子の水分散液に、アルカリ性物質またはアルカリ性水溶液とオルガノトリアルコキシシランを添加し、加水分解、縮合反応させることを特徴とする請求項1に記載したシリコーン微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はシリコーン微粒子、特に流動性、分散性および基材との相溶性が優れており、各種基材に配合することによって内部応力低下および潤滑性を向上させるシリコーン微粒子およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】シリコーン微粒子についてはゴム弾性を有する微粒子、ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂の微粒子が知られており、これらについては耐熱性、耐寒性、耐候性、撥水性、潤滑性、離型性、内部応力緩和などの特性付与を目的としてこれをゴム、プラスチック、塗料、インキ、ワックス、化粧品などに配合することが検討されているが、シリコーンゴム微粒子は特に内部応力緩和効果を付与するものとされている。

【0003】そして、この種のシリコーンゴム微粒子の製造方法については各種の方法が提案されている（米国特許第 3,843,601号明細書、特開昭59-96122号、特開昭62-243621号、特開昭 62-257939号、特開昭 62-270660号、特開昭63-77942号、特開昭 63-312324号各公報参照）が、これらの方法で得られたシリコーンゴム微粒子は流動性の乏しいものであるために取り扱いにくく、また凝集性が強いために各種基材への均一分散が困難で、基材との相溶性が悪いために、内部応力緩和効果が十分に得られず、基材の強度を低下させるという問題点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そのため、このシリコーンゴム微粒子についてはこれに無機質微粒子を配合する方法が提案されている（特開平4-348143号、特開平5-179144号各公報参照）が、このものは流動性が優れており、凝集性も低いけれども、基材との相溶性が悪いという欠点は依然として解決されていない。また、これについては基材との相溶性を良くするために、シリコーンゴム微粒子にエポキシ化合物を添加したもの（特開昭64-56735号公報参照）、オルガノアルコキシシランを含有させたもの（特開昭 64-700558号公報参照）なども提案されているが、これらも基材との相溶性が十分といえるものはないし、これらは流動性に乏しく、凝集性も強いという不利がある。また、これについてはフッ素系重合体

微粒子にオルガノシランの加水分解物を被覆した微粒子の水分散液の製造方法が提案されている（特開平5-170909号公報参照）が、これにはシリコーンゴム微粒子にポリオルガノシルセスキオキサン樹脂を被覆した微粒子の記載はない。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明はこのような不利、問題点を解決したシリコーン微粒子およびその製造方法に関するものであり、このシリコーン微粒子は平均粒径が 0.1～100 μ mのシリコーンゴム球状微粒子にポリオルガノシルセスキオキサン樹脂を被覆してなることを特徴とするものであり、この製造方法は平均粒径が 0.1～100 μ mのシリコーンゴム球状微粒子の水分散液に、アルカリ性物質またはアルカリ性水溶液とオルガノトリアルコキシシランを添加し、加水分解縮合反応させることを特徴とするものである。

【0006】すなわち、本発明者らは流動性、分散性および基材との相溶性に優れており、各種基材に配合したときにその内部応力低下および潤滑性を向上させることができるシリコーン微粒子およびその製造方法を開発すべく種々検討した結果、これについては平均粒径が 0.1～100 μ mであるシリコーンゴム球状微粒子にポリオルガノシルセスキオキサン樹脂を被覆するとこのシリコーン微粒子が上記したような物性をもつものになるということを見出すと共に、これを製造するためにはこの平均粒径が 0.1～100 μ mであるシリコーンゴム球状微粒子の水分散液に、アルカリ性物質またはアルカリ性水溶液とオルガノトリアルコキシシランを添加し、加水分解縮合反応させればこのシリコーン微粒子を容易に得ることができることを確認して本発明を完成させた。以下にこれをさらに詳述する。

【0007】

【作用】本発明はシリコーン微粒子およびその製造方法に関するものであり、このシリコーン微粒子は平均粒径が 0.1～100 μ mのシリコーンゴム球状微粒子にポリオルガノシルセスキオキサン樹脂を被覆したことを特徴とするものであり、このようにして作られたシリコーン微粒子は流動性、分散性および基材との相溶性の優れたものとなり、これは基材に配合するとその内部応力を低下させ、潤滑性を向上させるという物性をもつものとなるという有利性をもつものになるし、この製造を平均粒径が 0.1～100 μ mであるシリコーンゴム球状微粒子の水分散液にアルカリ性物質またはアルカリ性水溶液とオルガノトリアルコキシシランを添加し、加水分解縮合させれば上記した構造および物性をもつシリコーン微粒子を容易に得ることができるという工業的な有利性が与えられる。

【0008】本発明で使用するシリコーンゴム球状微粒子は分子構造式中に一般式（1）



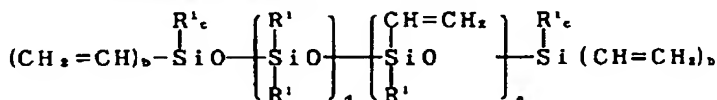
3

(ここにR¹ はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、β-フェニルエチル基、β-フェニルプロピル基などのアラキル基、クロロメチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基などの1価ハロゲン化炭化水素基、さらにはエポキシ基、アミノ基、メルカプト基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基などの反応性基含有の有機基から選択される1種または2種以上の炭素数1~20の1価の有機基から選択される基で、その90モル%以上がメチル

基であることが好ましいものであり、aは5未満では線状オルガノポリシロキサンの特徴が十分に出来ないため、内部応力低下および潤滑性向上の効果が十分に得られなくなるし、aの最大値は特に定めるものではないが、実際に5,000より大きいとシリコーンゴム微粒子の製造が困難となるために、aは5~5,000、好ましくは10~1,000(の数)で示される線状オルガノポリシロキサンプロックを有する、ゴム弾性をもつ球状のシリコーン硬化物からなるものとされる。

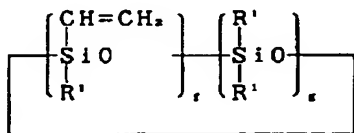
【0009】また、このシリコーンゴム球状微粒子はその粒子中にシリコーンオイル、オルガノシラン、無機系粉末、有機系粉末などを含有していてもよいが、このものはその平均粒径が0.1μm未満では粒子の流動性が低くなり、凝集性も高くなるし、100μm以上となると潤滑性向上の効果が低下するし、基材の特性を損なう恐れがあるので、これは0.1~100μmのものとする必要とされ、この好ましい範囲は1~30μmとされる。

【0010】このシリコーンゴム球状微粒子の製造は、*



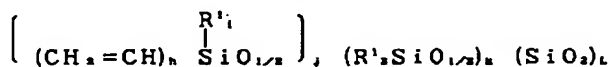
(ここでb及びcは0、1、2又は3且つb+c=3であり、dは正数、eは0または正数且つ2b+e≥2である。)、

【化2】



40

※



(ここでhは1、2又は3、iは0、1又は2且つ(h+1)=3であり、j、kおよびlは正数である。)等で示されるものが挙げられる。

【0013】つぎに上記の成分(b)は成分(a)の架橋剤であり、本成分中のけい素原子に結合した水素原子が成分(c)の触媒作用により成分(a)中のビニル基と付加反

50

4

*メトキシシリル基(≡SiOCH₃)とヒドロキシシリル基(≡SiOH)などとの縮合反応、メルカプトシリル基(≡SiSH)とビニルシリル基(≡SiCH=CH₂)とのラジカル反応、ビニルシリル基(≡SiCH=CH₂)と≡SiH基との付加反応によるものなどが例示されるが、反応性、反応工程上の点からは付加反応によるものとするのが好ましいので、これは(a)ビニル基含有オルガノポリシロキサンと(b)オルガノハイドロジェンポリシロキサンを(c)白金系触媒の存在下で付加反応させ硬化させる組成物とすることが好ましい。

【0011】上記(a)成分はシリコーンゴム球状微粒子を与えるオルガノポリシロキサンの主成分であり、(c)成分の触媒作用により(b)成分と付加反応して硬化する成分である。この(a)成分は1分子中にけい素原子に結合したビニル基を少なくとも2個有することが必要であり、このビニル基は分子のどの部分に存在しても良いが、少なくとも分子の末端に存在することが好ましい。ビニル基以外のけい素原子に結合した有機基としては前述のR¹と同様の1価の有機基から選択されるものとされるが、これはその90モル%以上がメチル基であることが望ましい。また、このものの分子構造は直鎖状であっても分岐状であっても、さらにはこれらの混合物であっても良く、本成分の分子量も特に限定されるものではないが、硬化物がゴム状弾性体となるには25℃における粘度が1cP以上であることが好ましい。

【0012】この(a)成分は成分としては、下記の一般式

【化1】

※(ここでfは2以上の正の整数、gは0又は正の整数且つ(f+g)は4~8である。)、

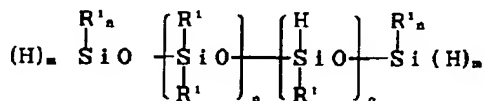
【化3】

応して硬化する。従ってこの(b)成分は1分子中にけい素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有することが必要であり、この水素原子以外のけい素原子に結合した有機基は前述のR¹と同様の1価の有機基から選択されるものとされるが、これはその90モル%以上がメチル基であることが好ましい。この(b)成分の分子構造は特

に限定されるものではなく直鎖状、分岐状又は環状の何れでも、またこれらの混合物であっても良く、分子量にも特に限定はないが、成分(a)との相溶性を良好にするために、25℃の粘度を1~10,000cPとすることが好ましい。また、この成分の添加量は(a)成分中のビニル基1個に対し本成分のけい素原子に結合した水素原子が0.5個未満となるような量の場合には良好な硬化性を得にくく、水素原子が20個を超えるような量の場合には、硬化後のゴムの物理性性質が低下するので、これはこの水素原子が0.5~20個、好ましくは0.5~5個となる量とすればよい。

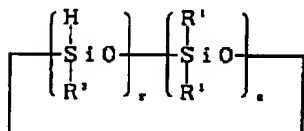
【0014】この成分(b)としては下記一般式

【化4】



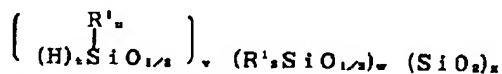
(但し、mは0又は1、nは2又は3且つm+n=3であり、pは0または正数、qは0または正数且つ2m+q≥2である。)

【化5】



(但し、rは2以上の正の整数、sは0又は正の整数且つ(r+s)は4~8である。)

【化6】



(但し、tは1、2又は3、uは0、1又は2且つ(t+u)=3であり、v、w及びxは正の整数である。)

【0015】また、この成分(c)はけい素原子に結合したビニル基と、けい素原子に結合した水素原子とを付加反応させる触媒であり、例えば白金担持カーボン或はシリカ、塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-アルコール錯体、白金-リン錯体、白金配位化合物等が挙げられる。この成分の使用量は成分(a)に対し白金原子の量で1ppm以下では硬化が遅くなるうえ触媒毒の影響も受けやすい一方、100ppmを超えても特に硬化速度の向上等を期待することができず経済性の面で好ましくないの

で、1~100ppmとなる範囲が好ましいものとされる。
【0016】このシリコーンゴム球状微粒子の製造は上記した(a)成分を(c)成分の存在下で(b)成分と反応させ、硬化させることにより球状微粒子を作ればよいが、これは(a)成分と(b)成分を高温のスプレードライ中で硬化させる方法、有機溶媒中で硬化させる方法、これを

エマルジョンとしたのち硬化させる方法などで行えばよいが、本発明のシリコーン微粒子の製造がシリコーンゴム球状微粒子を水分散液として使用するということから、これはシリコーンのエマルジョン粒子中で硬化させる方法とすることが好ましい。

【0017】したがって、これについてはまず上記した(a)成分としてのビニル基含有オルガノポリシロキサンと(b)成分としてのオルガノハイドロジェンポリシロキサンの所定量を混合してオルガノポリシロキサン組成物を調製し、次いで得られた組成物に水と界面活性剤を添加した上で、市販のホモミキサーなどを用いてこれをエマルジョン化する。ここに使用する界面活性剤としては硬化反応に悪影響を及ぼすことの少ないポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルおよびグリセリン脂肪酸エステルなどのノニオン系界面活性剤とすることが好ましいが、この界面活性剤の添加量はエマルジョン100重量部に対して0.01重量部より少ないと微細な粒子とすることができず、20重量部より多くすると後記する後工程でのポリオルガノシルセスキオキサン樹脂を被覆させることが困難となるので、0.01~20重量部の範囲とすることが必要とされるが、この好ましい範囲は0.05~10重量部とされる。

【0018】また、このエマルジョンにおける上記した(a)成分としてのビニル基含有オルガノポリシロキサンと(b)成分としてのオルガノハイドロジェンポリシロキサンとの含有量はこれらがエマルジョン100重量部に1重量部より少ないと効率的に不利となるし、80重量部より多くすると独立した硬化粒子のエマルジョンとすることができなくなるので、これは1~80重量部の範囲、より好ましくは10~60重量部の範囲のものとすることがよい。なお、このシリコーンゴム球状微粒子中にシリコーンオイル、シラン、無機系粉末、有機系粉末などを含有させる場合には、このエマルジョン化をする際にこのオルガノポリシロキサン組成物中にこれらを混合しておけばよい。

【0019】このようにして調製されたエマルジョンはついで(c)成分としての白金系触媒を添加してこのオルガノポリシロキサンを硬化させてシリコーンゴム硬化物の分散体とするのであるが、この白金系触媒には公知の反応制御剤を添加してもよいし、この白金系触媒および反応制御剤が水に分散し難いものである場合には界面活性剤を用いて水分散が可能となるようにしてから添加してもよく、これによれば平均粒径が0.1~100μmであるシリコーンゴム球状微粒子の水性分散液を得ることができる。

【0020】本発明のシリコーン微粒子はこのシリコーンゴム球状微粒子にポリオルガノシルセスキオキサン樹脂を被覆することによって得ることができるが、このポリオルガノシルセスキオキサンはつぎの一般式(2)

7

 $R^2SiO_{3/2}$ (2)

で示されるもので、この式中の R^2 がメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、フェニル、トリル基などのアリール基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、 β -フェニルエチル基、 β -フェニルプロピル基のようなアラルキル基、クロロメチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基などの1価ハロゲン化炭化水素基、さらにはエポキシ基、アミノ基、メルカプト基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基などの反応性基を有する有機基から選択される1種または2種以上からなる炭素数1~20ケより成る1価の有機基であるオルガノシルセスキオキサン単位を構成単位とする樹脂状の重合体である。

【0021】なお、この R^2 はその50モル%以上がメチル基であることが好ましいが、他の基が含有されていると、本発明のシリコーン微粒子の基材との相溶性、潤滑特性などがさらに改良されることが期待され、また上記した $R^2SiO_{3/2}$ 単位の他にその被覆性を損なわない範囲で少量の $R^2_2SiO_{2/2}$ 単位、 $R^2_3SiO_{1/2}$ 単位、 SiO_2 単位が含有されていてもよい。

【0022】このポリオルガノシルセスキオキサン樹脂はシリコーンゴム球状微粒子の表面全面に均一に被覆していてもよいし、表面の一部を被覆していてもよいが、このポリオルガノシルセスキオキサン樹脂の量はこれがシリコーンゴム球状微粒子の100重量部に対し1重量部未満では得られるシリコーン微粒子の流動性、分散性および基材との相溶性が乏しくなり、500重量部より多くなるとシリコーンゴム球状微粒子の特性が十分に発揮されなくなるので、1~500重量部とすることがよいが、これは好ましくは5~100重量部とすればよい。

【0023】つぎに本発明によるシリコーン微粒子の製造方法は前記したように、平均粒径が0.1~100 μm であるシリコーンゴム球状微粒子の水分散液に、アルカリ性物質またはアルカリ性水溶液とオルガノトリアルコキシシランを添加し、加水分解、縮合反応させるものであり、したがってこのシリコーンゴム球状微粒子は水に分散したものとされるが、これは前記した方法で製造された水分散液をそのまま使用してもよいし、これをさらに水で希釈して使用してもよい。なお、このシリコーンゴム球状微粒子の水分散液100重量部中におけるシリコーン微粒子の量は、これが1重量部未満では目的とするシリコーン微粒子の生成効率が低くなるし、60重量部より多くするとポリオルガノシルセスキオキサン樹脂をシリコーンゴム球状微粒子に被覆させることが困難となり、粒子の凝集、融着が生じることもあるので、これは1~60重量部の範囲、好ましくは5~40重量部とすることがよい。

【0024】また、この水分散液中におけるシリコーン球状微粒子の分散性を上げるため、また後記するポリオルガノシルセスキオキサン樹脂のシリコーンゴム球状微

8

粒子表面への均一な被覆のために、この水分散液には界面活性剤を添加してもよい。この界面活性剤については特に制限はなく、これには例えば第4級アンモニウム塩、アルキルアミン塩等の陽イオン系界面活性剤、アルキルベタイン等の両性イオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル等の非イオン系界面活性剤、有機スルホン酸塩、アルキル硫酸塩エステル等の陰イオン系界面活性剤などが挙げられるが、これにはこれらの中の1種または2種以上を使用することができる。

【0025】つぎに、このシリコーンゴム球状微粒子の水分散液にはアルカリ性物質またはアルカリ性水溶液が添加されるのであるが、このアルカリ性物質またはアルカリ性水溶液は後記するオルガノトリアルコキシシランの加水分解縮合を促進させるために使用されるものであり、これはそのpHが10.0よりも低いと、トリアルコキシシランの加水分解縮合が十分に進行せず、またそれに伴って粒子相互の融着を生じる場合もあり、またpHが13.0よりも高いと、オルガノトリアルコキシシランの加水分解速度が大きくなるため、シリコーンゴム微粒子表面以外の部分で該加水分解反応を生じ、シリコーンゴム微粒子表面上にポリオルガノシルセスキオキサン樹脂を効率よく生成させることが困難となるので、これはそのpHが10.0~13.0、特に10.5~12.5の範囲にあることが好適とされる。

【0026】このアルカリ物質またはアルカリ性水溶液は、オルガノトリアルコキシシランの加水分解縮合反応の触媒作用を有する限り任意のものであってよいが、通常は、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等のアルカリ土類金属水酸化物、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩、アンモニアまたはモノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン等のアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキッド等の四級アンモニウムヒドロキッド等とすればよく、これらの中では水への溶解性、触媒活性に優れ、且つ揮発させることにより粉末から容易に除去可能であることからアンモニアが最も好適であり、これには一般に市販されているアンモニア水溶液（濃度28重量%）を用いればよい。

【0027】また、ここに使用されるオルガノトリアルコキシシランは加水分解、縮合反応して、シリコーンゴム球状微粒子表面上にポリオルガノシルセスキオキサン樹脂を形成させるのであるが、このオルガノトリアルコキシシランとしては一般式(3)

$$R^3Si(OR^3)_3 \dots\dots\dots (3)$$

(ここに R^3 は前記と同じ1価の有機基、 R^3 はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭素数1~6のアルキル基)で表されるもの、例えばメチルトリメ

トキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフロロヘキシルトリメトキシシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフロロデシルトリメトキシシラン等を、単独あるいは2種以上の組合せで使用することができる。本発明においては、特に50モル%以上がメチルトリメトキシシランであることが好ましいが、これは他の上記したオルガノトリアルコキシシランを併用すれば、得られるシリコーン微粒子の基材との相溶性、潤滑特性などをさらに改良することが期待される。

【0028】このオルガノトリアルコキシシランのシリコーンゴム球状微粒子に対する添加量は、シリコーンゴム球状微粒子の水分散液の水 100重量部に対して、これが多すぎると塊状物の発生するおそれがあるので、これは20重量部以下とすることがよい。また、この加水分解縮合時にこの攪拌があまり強いと、特にオルガノトリアルコキシシランの使用量が多い時に、粒子同士の凝集あるいは融着を生じる傾向があるので、できるだけ穏やかな条件で攪拌を行うことが好ましい。用いる攪拌装置としては、一般にプロペラ翼、平板翼等が好適である。なお、この反応温度は0℃未満では液が凝固してしまい、また60℃より高くすると生成したポリオルガノシルセスキオキサンのみからなる粒子が生成し、粒子相互が凝集あるいは融着を生ずることがあるので、0~60℃、特に5~20℃の範囲とすることがよい。

【0029】この加水分解、縮合反応のためのアルカリ性物質またはアルカリ性水溶液の添加はオルガノトリアルコキシシランの添加と同時に進行しても、オルガノトリアルコキシシラン添加後のいずれで行なってもよいが、オルガノトリアルコキシシランの添加量が多い場合には予めシリコーンゴム球状微粒子の水分散液に添加しておくことがよい。このオルガノトリアルコキシシランはこの反応系に一度に添加してもよいが、この量が多いときにはこれを一度に添加すると粒子相互に凝集あるいは融着が生ずることがあるので、これは時間をかけて徐々に少量ずつ添加することがよい。

【0030】この反応中における攪拌はオルガノトリアルコキシシラン添加終了後、加水分解、縮合反応が完結するまではしばらく継続しておくことがよいが、この加水分解、縮合反応を完結させるためにはこれを加熱して

もよく、さらに必要であれば酸性物質を添加して中和を行なってもよい。反応終了後は、例えば加熱脱水、ろ過、遠心分離、デカンテーション等の方法により分散液を濃縮した後に必要に応じて水洗を行ない、さらに常圧もしくは減圧下での加熱乾燥、気流中に分散液を噴霧するスプレードライ、流動熱媒体を使用する加熱乾燥などにより水分の除去を行えば、シリコーンゴム球状微粒子にポリオルガノシルセスキオキサン樹脂を被覆した目的とするシリコーン微粒子が得られるが、得られたシリコーン微粒子が若干凝集を生じている場合には、ジェットミル、ボールミル、ハンマーミルなどの粉碎機を適宜使用して解砕を行なってもよい。

【0031】

【実施例】つぎに本発明で使用するシリコーンゴム球状微粉末の調製例、実施例および比較例をあげるが、例中の粘度は25℃における測定値を示したものであり、例中における流動性、分散性の評価は下記による結果を示したものである。

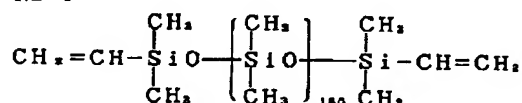
（流動性の評価）排出口の内径が4mmのロートに試料10gを入れ、粉体特性測定装置・パウダテスタPT-E型[ホソカワミクロン(株)製商品名]を用いてロートに振幅1mmの振動を与え、試料がロートから全量排出される時間を測定した。

（分散性の評価）粉体特性測定装置・パウダテスタPT-E型(前出)を用いて振幅1mmの振動を与え、篩200メッシュ、100メッシュ、60メッシュの篩分け性を測定した(90秒間、試料量2g)。

【0032】調製例1

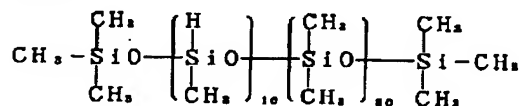
式

【化7】



で示される粘度が600cSのメチルビニルシロキサン500gと、式

【化8】



で示される粘度が30cSのメチルヒドロジェンポリシロキサン20gを、容器1リットルのガラスビーカーに仕込み、ホモミキサーを用いて2,000rpmで攪拌混合したのち、ポリオキシエチレン(付加モル数=9モル)オクチルフェニルエーテル1g、水150gを加えて6,000rpmで攪拌を継続したところ、転相が起り増粘が認められたが、さらにそのまま2,000rpmで攪拌を行ないながら水329gを加えたところ、O/W型エマルジョンが得られた。

【0033】ついで、このエマルジョンを鋳型攪拌翼に

よる攪拌装置の付いたガラスフラスコに移し、室温で攪拌下に塩化白金酸-オレフィン錯体のトルエン溶液(白金含有量0.05%) 1g とポリオキシエチレン(付加モル数=9モル) オクチルフェニルエーテル1g の混合物を添加し、12時間反応を行ったところ、分散液(以下シリコーンゴム球状微粒子水分散液-1と呼称)が得られたが、この分散液中の粒子の平均粒径をコールターカウンター(コールターエレクトロニクス社製)を用いて測定したところこれは15 μ mであり、この分散液の数g を室温乾燥したところ、弾性のある白色のゴム粉末が得られた。

【0034】調製例2

前記した調製例1におけるO/W型エマルジョン作成時に使用したポリオキシエチレン(付加モル数=9モル) オクチルフェニルエーテル1g を5g としたほかは調製例1と同様に処理したところ、分散液(以下シリコーンゴム球状微粒子水分散液-2と呼称)が得られたので、この分散液中の粒子の平均粒径をしらべたところ3 μ mであり、この分散液数g を風乾したところ、弾性のある白色のゴム粉末が得られた。

【0035】実施例1

3リットルのガラスフラスコに水2,290g、シリコーンゴム球状微粒子水分散液-1を580g、およびアンモニア水(濃度28重量%) 60g を仕込み、水温を10℃とし、翼回転数200rpmの条件で錨型攪拌翼により攪拌を行なった。このときの液のpHは11.2であったが、この液にメチルト*

*リメトキシシラン65g を20分かけて滴下し、この間液温を5~15℃に保ち、さらに4時間攪拌を行なったのち、55~60℃まで加熱し、引続き1時間攪拌を行ない、得られた液を加圧ろ過器を用いて水約30%のケーキ状物とした。

【0036】について、このケーキ状物を熱風循環乾燥機中で105℃の温度で乾燥し、乾燥物をジェットミルで解砕した。得られた微粒子を光学顕微鏡で観察したところ、これは球状微粒子であることが確認されたが、これについては界面活性剤を用いて水に分散させてその平均粒径をコールターカウンターを用いて測定したところ15 μ mであった。また、ここに得られたシリコーン微粒子については前記した方法でこの流動性および分散性をしらべたところ、後記する表2に示したとおりの結果が得られた。

【0037】実施例2~4

水の量、アンモニア水の量、シリコーンゴム球状微粒子水分散液の種類および量、オルガノトリメトキシシランの種類および量を表1に示したようにそれぞれ変更したほかは実施例1と同様に処理してシリコーン微粒子の製造を行ない、得られたシリコーン微粒子の形状、平均粒径をしらべたところ、表1に併記したとおりの結果が得られ、このものの流動性、分散性については後記する表2に示したとおりの結果が得られた。

【0038】

【表1】

項目		1	2	3	4
配 合 (g)	水	2290	1450	2290	2290
	アンモニア水 (液のpH)	60 (11.2)	50 (11.3)	60 (11.2)	60 (11.4)
	シリコーン 微粒子水分散液-1	580	1450	0	580
	シリコーン 微粒子水分散液-2	0	0	580	0
	メチルトリメトキシシラン	65	50	65	55
	N-(β -アミノエチル)- γ - アミノプロピルトリメトキシシラン	0	0	0	10
生成粒子の形状		球状	球状	球状	球状
生成粒子の平均粒径		15	15	3	15

【0039】比較例1

メチルトリメトキシシランを5g とし、この投入を1度に行なったほかは実施例1と同様にしてシリコーン微粒子の製造を行なったところ、得られたシリコーン微粒子は形状が球状で平均粒径が15 μ mのものであったが、このものの流動性および分散性は後記する表2に示すおりのものであった。

【0040】比較例2

シリコーンゴム球状微粒子水分散液-1を90℃まで加熱して微粒子の分散を不安定化させたのち、加圧ろ過器を用いて水約30%のケーキ状物とし、さらに乾燥機中で105℃の温度で乾燥してシリコーンゴム微粒子を作り、このものの流動性および分散性をしらべたところ、つぎの

50 表2に示したとおりの結果が得られた。

【0041】

* * 【表2】

例%		実 施 例				比 較 例	
項目		1	2	3	4	1	2
流 動 性 (秒)		25	39	32	12	180以上	180以上
分離性	60メッシュ(%)	97	91	91	99	15	8
	120メッシュ(%)	89	64	84	86	5	3
	200メッシュ(%)	60	13	57	85	0	0

【0042】

【発明の効果】本発明はシリコーン微粒子およびその製造方法に関するものであり、前記したようにこのシリコーン微粒子は平均粒径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ のシリコーンゴム球状微粒子にポリオルガノシルセスキオキサン樹脂を被覆してなるものであり、この製造方法は平均粒径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ のシリコーンゴム球状微粒子の水分散液に、アルカリ性物質またはアルカリ性水溶液とオルガノトリアルコキシシランを添加し、加水分解、縮合反応さ

10 せることを特徴とするものであるが、このシリコーン微粒子はポリオルガノシルセスキオキサン樹脂を被覆することによって流動性、分散性および基材との相溶性の優れたものとなり、各種基材に配合したときにその内部応力を低下させ、潤滑性を向上させるという特性をもつものとなるし、上記した製造方法によればこのシリコーン微粒子が容易に得られるという工業的な有利性が与えられる。